

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer: **0 047 881 B1**

②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
14.03.84

⑤

Int. Cl.³: **C 09 B 23/10, H 01 S 3/20,
C 09 K 5/00**

②

Anmeldenummer: **81106509.3**

②

Anmeldetag: **21.08.81**

⑤

Dimethinverbindungen der Cumarinreihe, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Leuchtfarbstoffe.

③

Priorität: **03.09.80 DE 3033159**

⑦

Patentinhaber: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.03.82 Patentblatt 82/12

⑦

Erfinder: **Harnisch, Horst, Dr., Heinenbusch 4,
D-5203 Much (DE)**

④

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.03.84 Patentblatt 84/11

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

⑥

Entgegenhaltungen:
FR - A - 2 264 848

EP 0 047 881 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

5



15

- 25

30

30

55

35



45

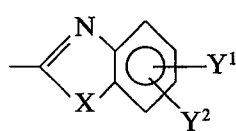
50



60

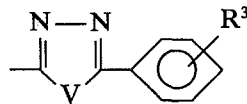
...

Z³ und Z⁴ einzeln für Wasserstoff,
D für einen Rest der Formeln



(III)

oder



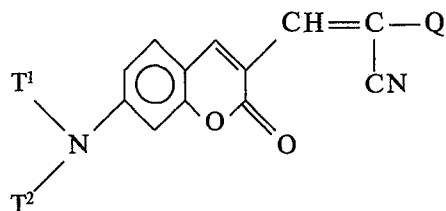
(IV)

X für O, S, NH, N-C₁-C₄-Alkyl, N-Benzyl, N-Phenyl oder NH-CO (CO am Aromaten),
V für O oder S,
Y¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Chlor, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenyl oder Cyclohexyl,
Y² für Wasserstoff, Methyl oder Chlor,
Y³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder Chlor stehen

und worin

Z¹ und Z⁴ sowie Z² und Z³ auch zusammen für einen Rest der Formel -(CH₂)₃- stehen können.

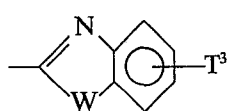
Von besonderem technischem Wert sind Dimethinfarbstoffe der Formel



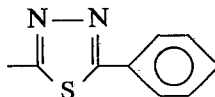
(V)

worin

T¹ und T² jeder für sich für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl,
Q für einen Rest der Formeln



oder

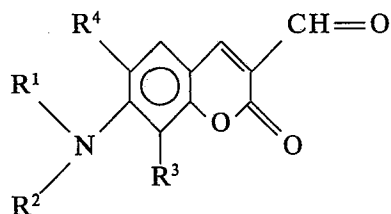


W für O, S, NH oder NH-CO (CO am Aromaten) und
T³ für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Chlor

stehen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel V mit W = O.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Dimethinfarbstoffe der Formel I. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde der Formel

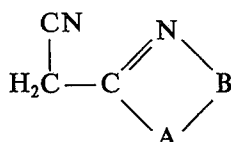


(VIII)

worin

R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung besitzen,

oder funktionelle Derivate dieser Aldehyde mit Cyanmethyl-Verbindungen der Formel



(IX)

worin

A und B die oben angegebene Bedeutung besitzen,

5 kondensiert.

Die Kondensation kann unter üblichen Reaktionsbedingungen, wie sie beispielsweise in US-A-4 105 665 beschrieben sind, in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt werden.

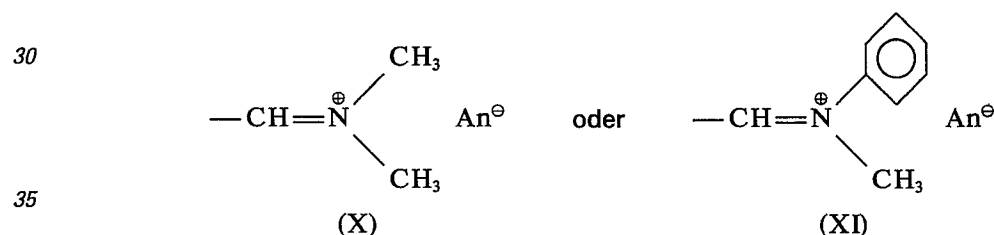
10 Als basische Katalysatoren können die bei der Knoevenagelreaktion üblicherweise verwendeten Verbindungen eingesetzt werden wie beispielsweise Ammoniak, Natriumacetat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumcyanid, Natriummethylat, Natriummethylat, organische Stickstoffbasen wie Diethylamin, Dimethylamin, Pyridin, Morpholin. Bevorzugte Katalysatoren sind Piperidin, Pyrrolidin sowie Piperidinacetat.

15 Als inerte organische Lösungsmittel kommen sowohl polare als auch unpolare Lösungsmittel in Betracht, wobei man bei Anwendung mit Wasser nicht mischbarer Lösungsmittel das bei der Reaktion entstehende Wasser zweckmäßig durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

20 Als Lösungsmittel werden beispielsweise verwendet: Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, β -Phenylethylalkohol, Glykol, Glykolmonomethylether, Glykolmonoethylether, β -Dimethylaminoethanol; Amide wie Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; Dimethylsulfoxid; Acetonitril, Dioxan, Tetrahydrofuran; mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol.

Die Reaktionstemperaturen können in einem weiten Bereich variiert werden, beispielsweise von 15–150°C.

25 Die Ausgangsverbindungen der Formel VIII sowie funktionelle Derivate derselben sind bekannt (DE-A-2 413 281). Besonders geeignete funktionelle Derivate dieser Aldehyde sind die bei ihrer Darstellung durch Vilsmeier-Reaktion primär, d. h. vor der Hydrolyse zum Aldehyd anfallenden Verbindungen, insbesondere diejenigen, die durch die Teilstruktur



gekennzeichnet sind, wobei An^{\ominus} ein Anion wie $\text{PO}_2\text{Cl}_2^{\ominus}$ oder Cl^{\ominus} bedeutet.

40 Die Ausgangsverbindungen der Formel IX sind ebenfalls bekannt (DE-B-1 201 354, DE-B-1 207 937, DE-B-2 005 933, DE-A-2 327 959, DE-A-2 632 402 und DE-A-2 710 285).

45 Ein zweites Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Salicylaldehyde der Formel



55 worin R^1 – R^4 die oben angegebene Bedeutung besitzen,

mit Verbindungen der Formel



worin

A und B die oben angegebene Bedeutung besitzen und
E für Carbonsäureester-, Carbonsäureamid- oder Nitrilgruppe steht, unter Cumarinringschluß kondensiert.

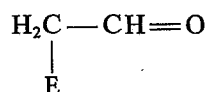
5

Geeignete Carbonsäureestergruppen sind vor allem C₁ – C₄-Alkylester.

Die Kondensation kann in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines basischen Katalysators unter gleichartigen Bedingungen, wie sie für das vorstehende Verfahren genannt sind, durchgeführt werden.

10

Die Ausgangsverbindungen der Formel XII sind bekannt. Die Ausgangsstoffe der Formel XIII werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man Verbindungen der Formel IX mit Formyllessigsäurederivaten der Formel



(XIV)

15

worin E die gleiche Bedeutung wie in Formel XIII besitzt oder mit Derivaten von XIV, in denen die Formylgruppe funktionell abgewandelt ist, kondensiert.

20

Auch diese Kondensation wird unter üblichen basischen Bedingungen in einem der oben genannten inerten Lösungsmittel durchgeführt.

Formyllessigester, die als Alkalisalze vorliegen, können vorteilhaft in einer Mischung aus einem polaren, mit Wasser mischbaren inerten Lösungsmittel wie Ethanol, auch in Gegenwart von Wasser, kondensiert werden.

25

Die Dimethinfarbstoffe der Formel I eignen sich zum Färben und Bedrucken von natürlichen, halbsynthetischen und synthetischen Faser- und Gewebematerialien, beispielsweise von Polyester-, Polyamid-, Polyurethan-, Cellulose-2 1/2-acetat-, Cellulose-triacetat-, Polypropylen- und Polyacrylnitrilfasern.

Mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen der Formel I werden auf den genannten Fasern und Geweben, insbesondere auf Polyester, sehr klare Färbungen in leuchtend roten Tönen erzeugt, die sich durch gute Gebrauchseigenschaften und durch hohe Brillanz auszeichnen.

30

Durch Mischung oder Kombination mit bekannten 7-Di-(C₁ – C₄-alkyl)-amino-3-heteryl-cumarinfarbstoffen, worin Heteryl für einen gegebenenfalls z. B. durch 1–2 C₁–C₄-Alkyl, 1–2 Chlor, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylsulfonyl, C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl, Cyclohexyl oder Phenyl substituierten Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzimidazol-, Chinazolon- oder 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-Rest steht

35

(DE B-1 098 125, DE-B-1 469 770, DE-B-2 005 933,

DE-3-2 030 507, DE-B-2 126 811 und DE-B-2 529 434)

oder mit 10-(C₁ – C₂-Alkoxy)-benzo[k,l]xanthen-3,4-dicarbonsäureimiden, wie sie in

DE-B-1 569 761 und DE-B-1 770 818

40

beschrieben sind, läßt sich vorteilhaft der vom Ausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung beim deutschen Normenausschuß festgelegte Warn- und Signalorangeton RAL 2005 (mit einem Leuchtdichtefaktor $\beta \geq 0,45$ gemäß DIN 16 954) einstellen. Dieser hat zur Herstellung von Warnkleidung, Warn- und Signalzeichen und Sportartikeln technische Bedeutung. Bisher wurden solche Artikel mit dem Farbton RAL 2005 ausschließlich durch direktes Aufbringen einer Polyamid- oder Polyurethanbeschichtung, in welche fluoreszierende Pigmente eingebettet sind, auf Baumwollgewebe hergestellt. Die Nachteile, ungenügende Abriebfestigkeit und sehr geringe Lichtechtheit der Pigmentbeschichtung, werden durch das direkte Färben von hydrophoben Fasermaterialien mit der obengenannten Mischung oder Kombination überwunden.

45

50

Die Dimethinfarbstoffe der Formel I eignen sich auch besonders zum Einfärben von Kunststoffmassen, insbesondere von Polycarbonat. Hierin ist die hohe Hitzebeständigkeit der Verbindungen und die gute Lichtbeständigkeit der Fluoreszenz hervorzuheben.

Die fluoreszierenden Leuchttrotfarbstoffe der Formel I lassen sich – in sehr reiner Form – auch vorteilhaft als Laserfarbstoffe sowie als Energiewandler in Lichtsammelsystemen verwenden.

55

Besonders gut eignen sich 0,001 bis 0,01%ige, vorzugsweise 0,01%ige Einfärbungen von reinen Farbstoffen der Formel I, insbesondere Beispiel 2, in Polycarbonat, wie [®]MAKROLON.

Die Lichtsammler können zusammen mit oder ohne zusätzliche elektronische Bauelemente verwendet werden.

60

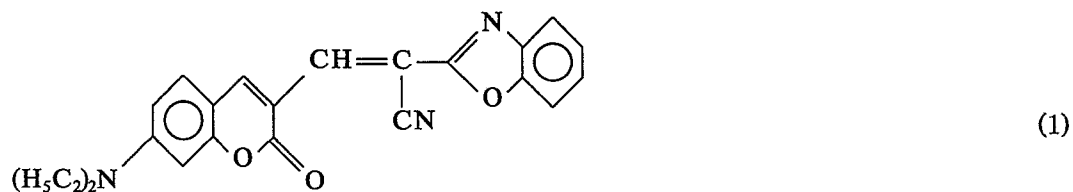
Beispiel 1







24,5 g 7-Diethylamino-cumarin-3-aldehyd, 15,8 g 2-Cyanmethyl-benzoxazol, 250 ml Ethanol und 2 ml Piperidin werden 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt. Der kristalline

65





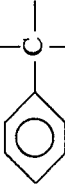





0 047 881

Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen, aus 230 ml Dimethylformamid umkristallisiert, mit Ethanol gewaschen und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 34,2 g Verbindung der Formel




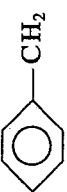




Beispiel	R ¹	R ²	Q ¹	Q ²	Q ³	X	Farbton (Polyester)
(2)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	H	O	rot
(3)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	O	rot
(4)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	Cl	O	rot
(5)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	H	H	O	rot
(6)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	O	rot
(7)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	O	rot
(8)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	O	rot
(9)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H	H	O	rot
(10)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H	H	O	rot
(11)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ —SO ₂	H	H	O	rot
(12)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ OCO	H	H	O	rot
(13)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OCO	H	H	O	rot
(14)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCO	H	H	O	rot
(15)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉ OCO	H	H	O	rot
(16)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ O	H	H	O	rot
(17)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CF ₃	H	H	O	rot
(18)	Cl—CH ₂ —CH ₂	Cl—CH ₂ —CH ₂	Cl	H	H	O	rot
(19)	NC—CH ₂ —CH ₂	NC—CH ₂ —CH ₂	CH ₃	H	H	O	rot
(20)			Cl	H	H	O	rot
(21)			CH ₃	H	H	O	rot

Fortsetzung

Beispiel	R ¹	R ²	Q ¹	Q ²	Q ³	X	Farbton (Polyester)
(22)	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	O	rot
(23)	—(CH ₂) ₅ —		H	H	H	O	rot
(24)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		Cl	H	H	O	rot
(25)	—(CH ₂) ₄ —			H	H	O	rot
(26)		C ₂ H ₅	Cl	H	H	O	rot
(27)		CH ₃	Cl	H	H	O	rot
(28)		CH ₃	CH ₃	H	H	O	rot
(29)	CH ₂ =CH—CH ₂	CH ₂ =CH—CH ₂		H	H	O	rot
(30)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—(CH ₂) ₄	H	H	O	rot
(31)				H	H	O	rot
(32)	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃ —SO ₂	H	H	O	rot
(33)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉ SO ₂	H	H	O	rot
(34)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₃ ⁺ HN 	O	rot
(35)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	OC ₂ H ₅	H	S	rot
(36)			H	OC ₂ H ₅	H	S	rot

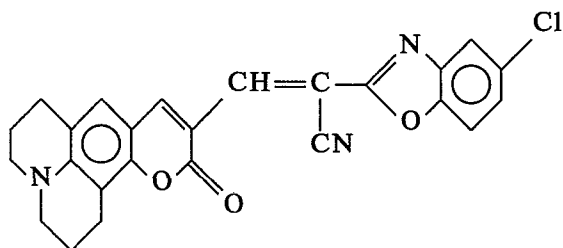
Fortsetzung

Beispiel	R ¹	R ²	Q ¹	Q ²	Q ³	X	Farbton (Polyester)
(37)			H	H	H	S	rot
(38)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	H	S	rot
(39)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	NH	rot
(40)			Cl	H	H	NH	rot
(41)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	H	NCH ₃	rot
(42)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H		rot
(43)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	N-CH ₂ - 	rot
(44)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	H	NH-CO (CO am Aromaten)	rot
(44a)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	S	rot

*) Kondensation in Pyridin statt in Ethanol.

5

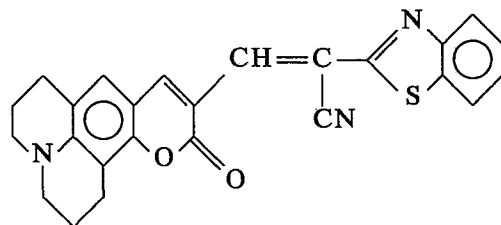
(45)



rot

10

(46)

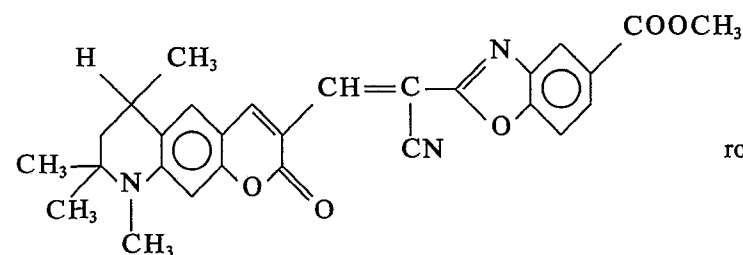


rot

15

20

(47)

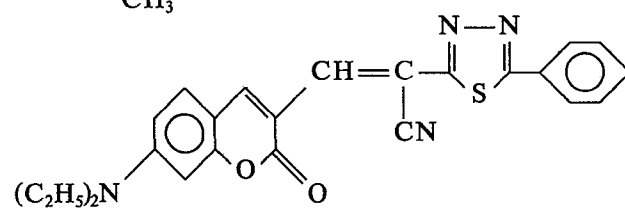


rot

25

30

(48)

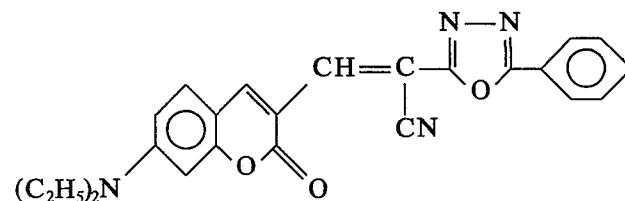


rot

35

40

(49)



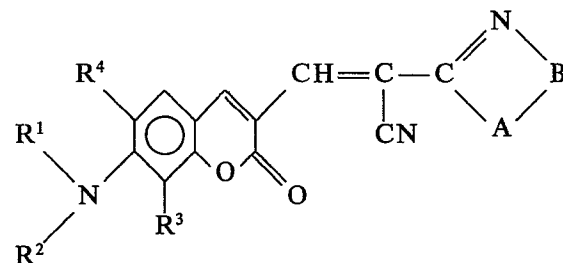
rot

Patentansprüche

45

1. Dimethinverbindungen der Formel

50



(I)

55

worin

60

- A O, S, N-Alkyl, N-Aryl oder N-Aralkyl,
 B die restlichen Glieder eines quasiaromatischen heterocyclischen Ringsystems,
 R¹ Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl,
 R² Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl,
 R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und worin
 R¹ und R² gemeinsam einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-Z-(CH_2)_2-$,

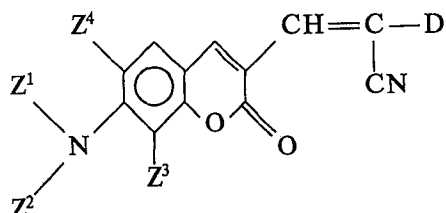
65

R¹ und R⁴ gemeinsam einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-$ und
 R² und R³ gemeinsam einen Rest der Formel $-(CH_2)_3-$ bilden können, wobei

Z für A, CH₂ oder eine direkte Bindung steht,

und worin die cyclischen und acyclischen Reste in der Farbstoffchemie übliche Substituenten tragen können und worin vorzugsweise die Alkylreste 1–5 C-Atome, die Alkenylreste 3–4 C-Atome, die Cycloalkylreste 5–6 Ringglieder aufweisen und die Arylreste Phenylreste sind.

2. Dimethinverbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



worin

Z¹ und Z² jeder für sich für einen durch Cl oder CN substituierten C₁–C₄-Alkylrest oder Phenyl-C₁–C₃-alkyl,

Z³ und R⁴ einzeln für Wasserstoff,
 D für einen Rest der Formeln



X für O, S, NH, N–C₁–C₄-Alkyl, N-Benzyl, N-Phenyl oder NH–CO (CO am Aromaten)

V für O oder S,

Y¹ für Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, Chlor, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁–C₄-Alkyl-sulfonyl, Phenyl oder Cyclohexyl,

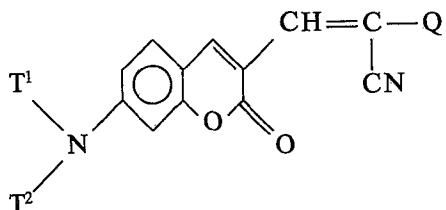
Y² für Wasserstoff, Methyl oder Chlor,

Y³ für Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₂-Alkoxy oder Chlor stehen,

und worin

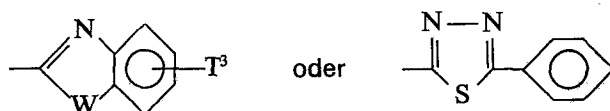
Z¹ und Z⁴ sowie Z² und Z³ auch zusammen für einen Rest der Formel $-(CH_2)_3-$ stehen können.

3. Dimethinverbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



worin

T¹ und T² jeder für sich für C₁–C₄-Alkyl oder Phenyl-C₁–C₃-alkyl,
 Q für einen Rest der Formeln

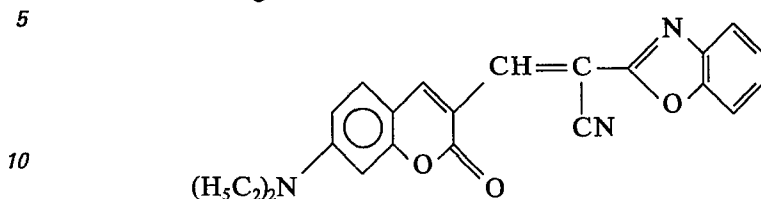


W für O, S, NH oder NH–CO (CO am Aromaten) und
 T³ für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Chlor

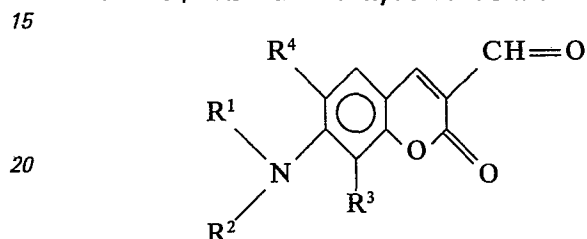
stehen.

4. Dimethinverbindungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß $W = O$ bedeutet.

5. Verbindung der Formel



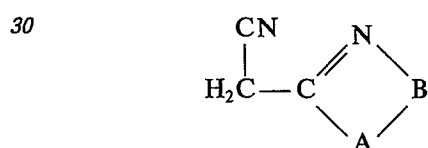
6. Verfahren zur Herstellung der Dimethinverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde der Formel



worin

25 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die angegebene Bedeutung besitzen,

oder funktionelle Derivate dieser Aldehyde, mit Cyanmethyl-Verbindungen der Formel

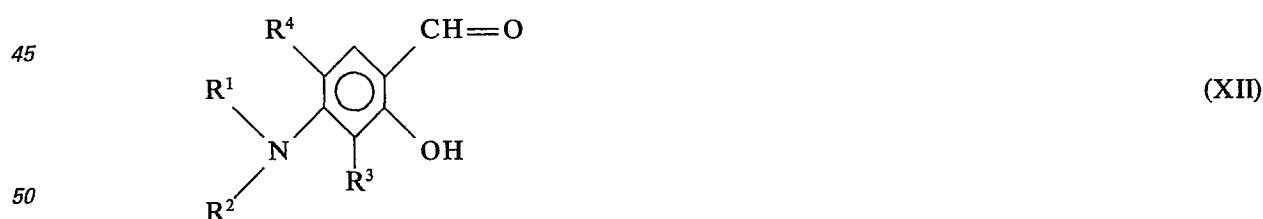


worin

A und B die angegebene Bedeutung besitzen,

40 kondensiert.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man Salicylaldehyde der Formel



worin R^1 — R^4 die oben angegebene Bedeutung besitzen,

55 mit Verbindungen der Formel



worin

65 A und B die oben angegebene Bedeutung besitzen und E für Carbonsäureester-, Carbonsäureamid- oder Nitrilgruppe steht, unter Coumarinringschluß kondensiert.

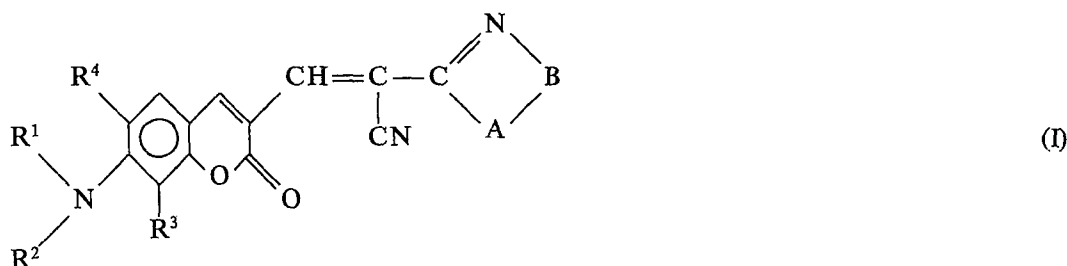
8. Verwendung der Dimethinverbindungen gemäß Anspruch 1 als Leuchtfarbstoffe.

9. Verwendung der Dimethinverbindungen gemäß Anspruch 1 als Energiewandler in Lichtsammelsystemen.

10. Mischungen oder Kombinationen von Dimethinverbindungen gemäß Anspruch 1 mit 7-D-(C₁–C₄-alkyl)-amino-3-heteryl-cumarin-Farbstoffen, worin Heteryl für einen gegebenenfalls durch 1–2 C₁–C₄-Alkyl, 1–2 Chlor, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylsulfonyl, C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl, Cyclohexyl oder Phenyl substituierten Benzoxazol- Benzthiazol-, Benzimidazol-, Chinazolon- oder 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-Rest steht, oder mit 10-(C₁–C₂-Alkoxy)-benzo[k,l]xanthen-3,4-dicarbonsäureimiden, dadurch gekennzeichnet, daß diese Mischungen oder Kombinationen auf Polyester einem Leuchtorange-Farbtönen gemäß der vom Ausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung beim deutschen Normenausschuß festgelegten Norm RAL 2005 entsprechen.

Claims

1. Dimethine compounds of the formula



wherein

- A denotes O, S, N-alkyl, N-aryl or aralkyl,
 B denotes the remaining members of a quasiaromatic heterocyclic ring system,
 R¹ denotes alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aralkyl or aryl,
 R² denotes hydrogen, alkyl or aralkyl and
 R³ and R⁴ independently of one another denote hydrogen or methyl, and wherein
 R¹ and R² together can form a radical of the formula $-(CH_2)_2-Z-(CH_2)_2-$,
 R¹ and R⁴ together can form a radical of the formula $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ or
 $-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-$ and
 R² and R³ together can form a radical of the formula $-(CH_2)_3-$, wherein

Z represents A, CH₂ or a direct bond,

and wherein the cyclic and acyclic radicals can carry substituents which are customary in dyestuff chemistry, and wherein, preferably, the alkyl radicals contain 1–5 C atoms, the alkenyl radicals contain 3–4 C atoms, the cycloalkyl radicals contain 5–6 ring members and the aryl radicals are phenyl radicals.

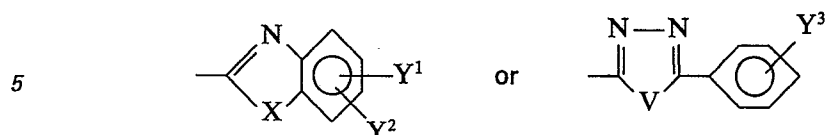
2. Dimethine compounds according to Claim 1, of the formula



wherein

- Z¹ and Z² each by itself represents a C₁–C₄-alkyl radical which is substituted by Cl or CN, or phenyl-C₁–C₃-alkyl,
 Z³ and R⁴ independently of one another represent hydrogen,

D represents a radical of the formula



10 X represents O, S, NH, N-C₁-C₄-alkyl, N-benzyl, N-phenyl or NH-CO (CO on the aromatic ring),

V represents O or S,

Y¹ represents hydrogen, C₁-C₄-alkyl, chlorine, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, C₁-C₄-alkylsulphonyl, phenyl or cyclohexyl,

Y² represents hydrogen, methyl or chlorine and

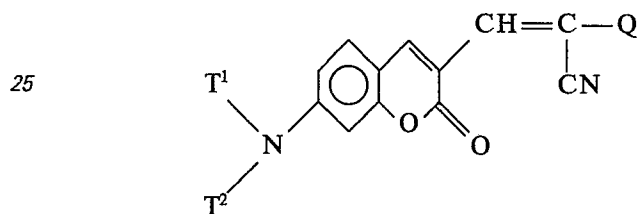
15 Y³ represents hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₂-alkoxy or chlorine,

and wherein

Z¹ and Z⁴, and Z² and Z³ together can also represent a radical of the formula -(CH₂)₃-.

20

3. Dimethine compounds according to Claim 1, of the formula

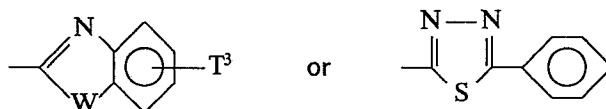


wherein

T¹ and T² each by itself represents C₁-C₄-alkyl or phenyl-C₁-C₃-alkyl,

Q represents a radical of the formula

35



40

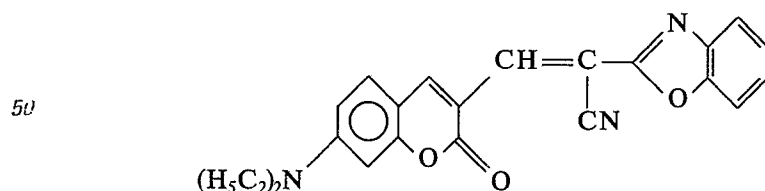
W represents O, S, NH or NH-CO (CO on the aromatic ring) and

T³ represents hydrogen, methyl, methoxy, ethoxy or chlorine.

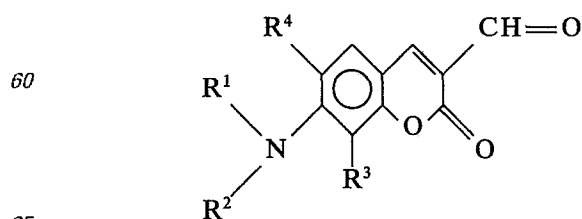
4. Dimethine compounds according to Claim 3, characterised in that W = O.

45

5. Compound of the formula



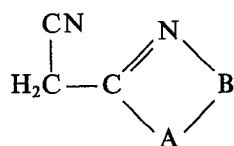
55 6. Process for the preparation of the dimethine compounds according to Claim 1, characterised in that aldehydes of the formula



wherein

R^1 , R^2 , R^3 and R^4 have the meaning given,

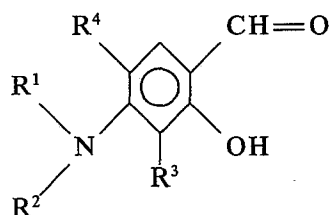
or functional derivatives of these aldehydes, are subjected to a condensation reaction with cyanomethyl compounds of the formula



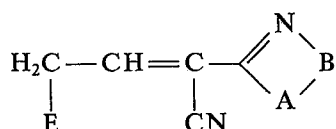
wherein

A and B have the meaning given.

7. Process for the preparation of compounds of the formula (I), characterised in that salicylaldehydes of the formula



wherein R^1 – R^4 have the meaning indicated above, are subjected to a condensation reaction with compounds of the formula



wherein

A and B have the meaning indicated above and E represents a carboxylic acid group, a carboxylic acid amide group or a nitrile group, with closure of the coumarin ring.

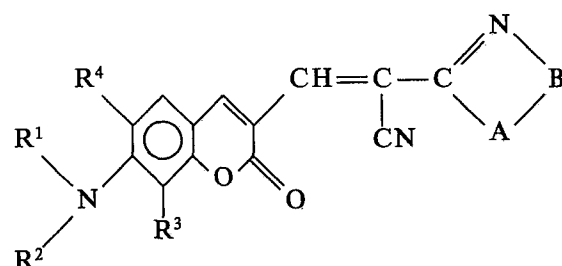
8. Use of the dimethine compounds according to Claim 1 as luminous dyestuffs.

9. Use of the dimethine compounds according to Claim 1 as energy converters in light-collecting systems.

10. Mixtures or combinations of dimethine compounds according to Claim 1 with 7-di-(C_1 – C_4 -alkyl)-amino-3-heteryl-coumarin dyestuffs, in which heteryl represents a benzoxazole, benzothiazole, benzimidazole, quinazoline or 5-phenyl-1,3,4-thiadiazole radical which is optionally substituted by 1–2 C_1 – C_4 -alkyl radicals, 1–2 chlorine atoms, C_1 – C_4 -alkoxy, C_1 – C_4 -alkylsulphonyl, C_1 – C_4 -alkoxy-carbonyl, cyclohexyl or phenyl, or with 10-(C_1 – C_2 -alkoxy)-benzo[k,l]xanthene-3,4-dicarboxylic acid imides, characterised in that these mixtures or combinations correspond, on polyester, to a luminous orange colour shade in accordance with the Standard RAL 2005 laid down by the German Standards Sub-Committee for Terms of Delivery and Quality Assurance.

Revendications

1. Composés de diméthine de formule



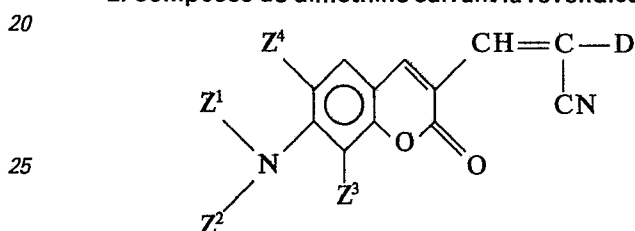
dans laquelle

- A représente O, S un groupe N-alkyle, N-aryle ou N-aralkyle,
 B représente les termes restants d'un noyau hétérocyclique quasi aromatique,
 5 R¹ est un groupe alkyle, alcényle, cycloalkyle, aralkyle ou aryle,
 R² est l'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aralkyle,
 R³ et R⁴ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène ou le groupe méthyle et
 R¹ et R² peuvent former ensemble un reste de formule $-(CH_2)_2-Z-(CH_2)_2-$,
 R¹ et R⁴ peuvent former ensemble un reste de formule $-(CH_2)_2-$,
 10 $-(CH_2)_3-$ ou $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ et
 R² et R³ peuvent former ensemble un reste de formule $-(CH_2)_3-$,

Z représente en A, CH₂ ou une liaison simple,

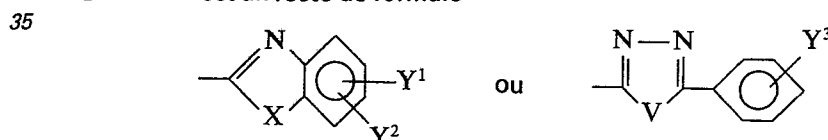
- 15 et les restes cycliques et acycliques pouvant porter des substituants classiques dans la chimie des colorants et les restes alkyle ont de préférence 1 à 5 atomes de carbone, les restes alcényle ont de préférence 3 ou 4 atomes de carbone, les restes cycloalkyle ont de préférence 5 ou 6 chaînons et les restes aryle sont des restes phényle.

2. Composés de diméthine suivant la revendication 1, de formule



dans laquelle

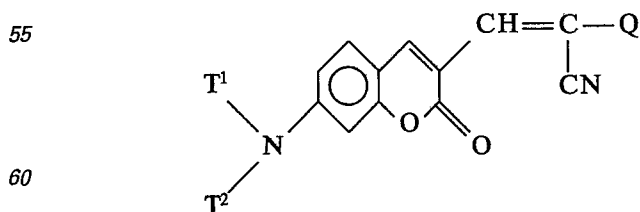
- 30 Z¹ et Z² représentent chacun, individuellement, un reste alkyle en C₁ à C₄ ou phényl-(alkyle en C₁ à C₃) substitué par Cl ou CN,
 Z³ et Z⁴ représentent individuellement l'hydrogène,
 D est un reste de formule



- X représente O, S, NH, N-(alkyle en C₁ à C₄), N-benyle, N-phényle ou NH-CO (CO sur le noyau aromatique)
 V représente O ou S,
 45 Y¹ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄, le chlore, un groupe alkoxy en C₁ à C₄, (alkoxy en C₁ à C₄) carbonyle, (alkyle en C₁ à C₄) sulfonyl, phényle ou cyclohexyle,
 Y² représente l'hydrogène, le groupe méthyle ou le chlore,
 Y³ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄, un groupe alkoxy en C₁ ou C₂ ou le chlore,

- 50 et
 Z¹ et Z⁴ ainsi que Z² et Z³ peuvent aussi former ensemble un reste de formule $-(CH_2)_3-$.

3. Composés de diméthine suivant la revendication 1, de formule

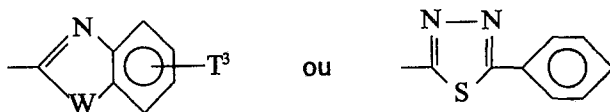


65

dans laquelle

T¹ et T² représentent chacun individuellement un groupe alkyle en C₁ à C₄ ou phényl-(alkyle en C₁ à C₃),
Q est un reste de formule

5



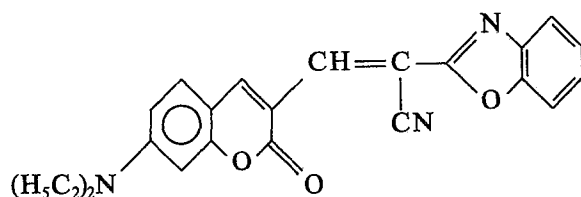
10

W représente O, S, NH ou un groupe NH – CO (CO sur le noyau aromatique) et
T³ représente l'hydrogène, un groupe méthyle, méthoxy, éthoxy ou le chlore.

4. Composés de diméthine suivant la revendication 3, caractérisé en ce que W représente O.

15

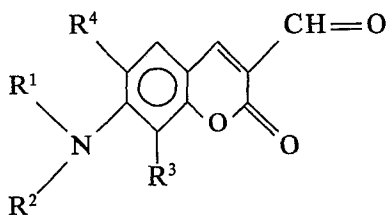
5. Composés de formule



20

6. Procédé de production de composés de diméthine suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on condense des aldéhydes de formule

25



30

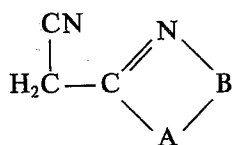
35

dans laquelle

R¹, R², R³ et R⁴ ont la définition indiquée,

40

ou des dérivés fonctionnels de ces aldéhydes, avec des composés cyanométhyliques de formule



45

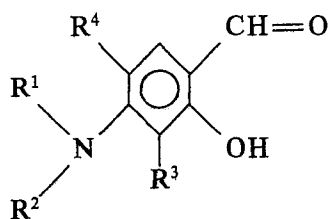
dans laquelle

50

A et B ont la définition indiquée.

7. Procédé de production de composés de formule (I), caractérisé en ce qu'on condense des salicyl-aldéhydes de formule

55



(XII)

60

65

dans laquelle R^1-R^4 ont la définition indiquée ci-dessus, avec des composés de formule



dans laquelle

10

A et B ont la définition indiquée ci-dessus et E représente un groupe ester d'acide carboxylique, amide d'acide carboxylique ou nitrile, avec cyclisation de la coumarine.

15 8. Utilisation des composés de diméthine suivant la revendication 1 comme colorants fluorescents.

9. Utilisation des composés de diméthine suivant la revendication 1 comme convertisseurs d'énergie dans des systèmes collecteurs de lumière.

10. Mélanges ou associations de composés de diméthine suivant la revendication 1 avec des colorants de 7-di-(alkyle en C_1 à C_4)-amino-3-hétéryl-coumarine, dans lesquels

le terme hétéryle désigne un reste benzoxazole, benzothiazole, benzimidazole, quinazolone ou 5-phényl-1,3,4-thiadiazole éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1 à C_4 , un ou deux atomes de chlore, un groupe alkoxy en C_1 à C_4 , alkylsulfonyl en C_1 à C_4 , (alkoxy en C_1 à C_4)carbonyl, cyclohexyle ou phényle,

ou avec des amides d'acides 10-(alkoxy en C_1 ou C_2)-benzo[k, l]xanthène-3,4-dicarboxylique, caractérisés en ce que ces mélanges ou associations correspondent, sur polyester, à une teinte orangée lumineuse suivant la norme RAL 2005 établie par le comité des normes allemandes pour les conditions de livraison et la garantie de qualité.

30

35

40

45

50

55

60

65